BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-062030
(43)Date of publication of application : 07.03.1997

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/083
G03G 9/097
G03G 15/08
G03G 15/08

(21)Application number : 07-239061
(22)Date of filing : 25.08.1995

(71)Applicant : CANON INC
(72)Inventor : TAMURA OSAMU
OGAWA YOSHIHIRO

(54) **IMAGE FORMING METHOD**

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method by which a sharp character can be formed and an image with good black solid density and little fog can be formed.
SOLUTION: This image forming method includes a process to form a toner layer on a toner carrying body facing an electrostatic latent image holding body and a process to develop an electrostatic latent image on the electrostatic latent image holding body. The coating amt. of the toner layer per unit area on the toner carrying body is $w/\rho=0.2$ to 0.8, wherein (w)is the weight of toner coating (mg) per 1cm2 of the toner carrying body and ρ is the toner density (g/cm3). The surface roughness Ra of the toner carrying body is ≤ 1.8, and the toner contains at least toner particles and an inorg. fine powder. The inorg. fine powder is treated with a silane coupling agent and has 60-180g/l bulk density and pH 4.5 to 8.5.

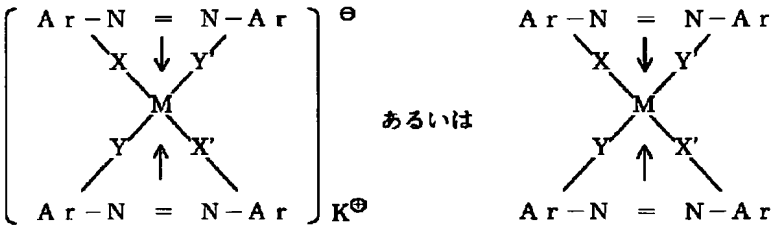
LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	28.12.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3282015
[Date of registration]	01.03.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

* NOTICES *

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1] The amount of coats per unit area of a toner layer which forms a toner layer on electrostatic latent-image support and toner support which countered, and is formed on toner support in an image formation method of having a production process which develops an electrostatic latent image on electrostatic latent-image support is the toner coat weight (mg) per two 1cm of w/rho =0.2 - 0.8w; toner support surfaces.
rho; toner true density (g/cm3)
******** -- an image formation method that it is set up like, and average roughness Ra of this toner support surface is 1.8 or less, this toner has a toner particle and non-subtlety fine particles at least, these non-subtlety fine particles are processed by silane coupling agent, and bulk density is characterized by pH being 4.5-8.5 in l. in 60-180g /.
[Claim 2] An image formation method according to claim 1 characterized by filling following condition-5X+35 <=Y<=-25X+1803.5 <=X<=6.5 when particle size distribution of this toner set to Y (%) number% of pieces 3.17 micrometers or less of number criteria which asked for a weight mean diameter (D4) from X (micrometer) and number distribution.
[Claim 3] An image formation method according to claim 1 or 2 characterized by carrying out 0.05-3 weight section addition of these non-subtlety fine particles to this toner particle 100 weight section.
[Claim 4] An image formation method according to claim 1 to 3 characterized by containing silicone oil or a silicone varnish 20 to 90% of the weight in this toner, and bulk density containing the second non-subtlety fine particles whose specific surface area is 0.01-50m2/g in ml in 0.2-0.8g /.
[Claim 5] An image formation method according to claim 4 characterized by carrying out 0.02-1 weight section addition of the second non-subtlety fine particles to this toner particle 100 weight section.
[Claim 6] An image formation method according to claim 1 to 5 characterized by bulk density processed by silicone oil or silicone varnish after silane coupling agent processing containing the third non-subtlety fine particles whose specific surface area is 80-140m2/g in l. in 30-60g /in this toner.
[Claim 7] An image formation method according to claim 6 characterized by carrying out 0.05-3 weight section addition of the third non-subtlety fine particles to this toner particle 100 weight section.
[Claim 8] An image formation method according to claim 1 to 7 characterized by containing the magnetic substance and a silicon atom containing 0.2 to 2.0% of the weight to this magnetic substance in this toner particle.
[Claim 9] An image formation method according to claim 8 characterized by for this toner particle containing binding resin and the magnetic substance at least, and carrying out 70-150 weight section content of this magnetic substance to this binding resin 100 weight section.
[Claim 10] An image formation method according to claim 1 to 9 characterized by containing an organometallic compound shown by the following formula as an electric charge control agent in this toner particle.
[Formula 1]



あるいは

[M：Fe，Mn，Al，Ni，Co，Cr，Sc，Ti，V

Ar：フェニル基，ナフチル基，

置換基（ニトロ基，ハロゲン基，カルボキシル基，アニリド基，

炭素数１～１８のアルキル基あるいはアルコキシ基）を有する

フェニル基あるいはナフチル基を示す。

X，X'，Y，Y'：−O−，−NH−，−NR−（Rは炭素数１～４の

アルキル基）を示す。

$K^{\oplus}$：$H^{\oplus}$，$Na^{\oplus}$，$K^{\oplus}$，$NH_4^{\oplus}$，脂肪族アンモニウムイオン、あるいは

これらいずれかの混合イオンを示す。]

[Translation done.]

* NOTICES *

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the image formation method like a xerography and an electrostatic recording method.
[0002]
[Description of the Prior Art] Conventionally, many methods are learned as a xerography. After generally use photoconductivity material, forming an electric latent image on image support (photo conductor) with various means, developing negatives with a toner, using this latent image as a visible image subsequently and imprinting a toner image to imprint material, such as paper, if needed, a toner image is established on imprint material with heat, a pressure, etc., and a duplication is obtained.
[0003] In recent years, the device using a xerography is becoming a large number, such as a printer and facsimile, in addition to the conventional copying machine.
[0004] For example, as for printer equipment, that LED or a LBP printer had become the mainstream of the latest commercial scene, and was [that] 240,300dpi high resolution, i.e., conventionally, as a direction of technical is being set to 400,600,800dpi. Therefore, in connection with this, the high definition has been required more also for the development method. Moreover, advanced features are progressing also in the copying machine, therefore it is progressing towards digitization. Since this direction has the main method of forming an electrostatic-charge image by laser, it is progressing in the high resolution direction too, and high resolving and a high definition development method have been required like a printer also here. For this reason, diameter-ization of a granule of a toner is progressing and the toner with a small particle size of specific particle size distribution is proposed in JP,1-112253,A, JP,1-191156,A, JP,2-214156,A, JP,2-284158,A, JP,3-181952,A, and JP,4-162048,A.
[0005] On the other hand, as a development method, the 1 component development method is preferably used from a viewpoint of the miniaturization of a printer, facsimile, etc., and lightweight-izing. The jumping development methods (JP,58-32375,B etc.) which develop negatives also in it by forming the toner thin layer which sets and arranges toner support and electrostatic latent-image support, and does not contact [support] latent-image support on toner support in a certain fixed gap, and impressing mutual electric field between toner support and latent-image support further are used preferably.
[0006] However, also in this development method, in order to form the further highly minute image, the method of making a toner develop faithfully according to the latent image on electrostatic latent-image support is examined. For example, although the direction which reduces the weight per unit area is a method used suitable for the direction of highly-minute-izing of image quality, the present condition is that generating of solid ******** and fogging is seen when an above-mentioned minor diameter-ized toner is used, and the image to satisfy is not obtained.
[0007] In order to be able to attain the highly minute image more than before and to attain the image formation method that solid black concentration can form a high image with little fogging, fluid improvement is fundamentally desired as a toner.
[0008] The non-subtlety fine particles which performed hydrophobing processing by JP,5-66608,A, JP,4-9860,A, etc. as a way stage which secures the fluidity of a toner, or after carrying out hydrophobing processing, the method of carrying out concomitant use addition is learned [pulverized coal / hydrophobing processing inorganic pulverized coal and / silicone oil processing inorganic] for addition or JP,61-249059,A, JP,4-264453,A, and JP,5-346682,A in the non-subtlety fine particles further processed by silicone oil etc.
[0009] However, even if it used the toner using such technique, still maintaining the balance of alphabetic character Sharp nature, solid black concentration, and fogging suited the difficult condition.
[0010]
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the image formation method solid black concentration able to form a sharp alphabetic character and to form a good image with little fogging.
[0011] Moreover, the purpose of this invention is to offer the image formation method which can form the alphabetic character which attains the above-mentioned purpose and does not have an inside omission.
[0012]
[Means for Solving the Problem and its Function] This invention attains the aforementioned purpose by the following configuration.
[0013] That is, for this invention, the amount of coats per unit area of a toner layer which forms a toner layer on

electrostatic latent-image support and toner support which countered, and is formed on toner support in an image formation method of having a production process which develops an electrostatic latent image on electrostatic latent-image support is the toner coat weight (mg) per two 1cm of w/rho =0.2 - 0.8w; toner support surfaces. rho; toner true density (g/cm3)
******** -- it is set up like, and the average roughness Ra of this toner support surface is 1.8 or less, it has a toner particle and non-subtlety fine particles at least, these non-subtlety fine particles are processed by silane coupling agent, and this toner is related with an image formation method that bulk density is characterized by pH being 4.5-8.5 in l. in 60-180g /.
[0014] About a development method, when w/rho is smaller than 0.2, solid black concentration is not secured enough, and it is not desirable. When w/rho is larger than 0.8, spilling increases to an alphabetic character periphery, a sharp alphabetic character is not formed, and it is not desirable. Moreover, when the average surface roughness Ra of toner support is larger than 1.8, a sharp alphabetic character is not formed and it is not desirable. It is the case where Ra is 1.5 or less more preferably. So, it is necessary for attaining the purpose of this invention to have development conditions like this invention.
[0015] It is required to combine a toner containing non-subtlety fine particles characterized by being processed by silane coupling agent, and for bulk density being 60-180g/l., and pH being 4.5-8.5 to still such development conditions.
[0016] When bulk density of these non-subtlety fine particles is smaller than l. 60g /, sufficient fluidity for a toner cannot be given, a uniform toner coat layer is not formed in a system which makes a toner layer like this invention a thin layer, and sufficient solid black concentration is not obtained. When bulk density is larger than l. 180g /, a fluid fall of a toner arises similarly, a uniform toner coat layer is not formed in a thin layer system like this invention, and sufficient solid black concentration is not obtained.
[0017] Furthermore, a thing of a neutral region has [a pH value of non-subtlety fine particles added at this time] good orientation in the Sharp nature of an alphabetic character, image concentration, and an omission in an alphabetic character. Generally, by binding resin etc., electric charge control agent **** has the electrification nature of negative or a positive one direction, and a toner particle carries out appearance layout. Although it is not clear in that mechanism to add non-subtlety fine particles to which a charge from which electrification ability of a toner is puffed up too much, or is made to be subtracted to this electrification direction is made to give, in a development method of a thin layer coat system which is used especially by this invention, it is easy to produce evil. For example, in the case of a negative electrification nature toner, if pH is smaller than 4.5, aggravation of spilling will be seen and the Sharp nature of an alphabetic character will fall. If larger than 8.5, a fall of solid black concentration and aggravation orientation of an omission in an alphabetic character will be seen. Ranges used more preferably are 5.0-8.0.
[0018] In addition, toner true density of this invention used data measured with a Shimadzu dry type automatic density meter "the AKYU pick 1330."
[0019] The center line average of roughness height (Ra) is measured using a surface roughness measuring instrument (surfboard coder SE-30H, Kosaka Laboratory, Ltd.) based on JIS surface roughness (BO601). Specifically, center line granularity (Ra) says what expressed with a micro meter (micrometer) a value calculated by the following formula, when the direction of the X-axis and longitudinal magnification is expressed with a Y-axis and it expresses a granularity curve with y=f (x) for a center line of this sampling portion by sampling a measurement length a2.5mm portion in the direction of that center line from a granularity curve.
[0020]
[Equation 1]

$$Ra = \frac{1}{a}\int_0^a |f(x)|\,dx$$

[0021] As toner support used for this invention, cylindrical [which consists, for example of stainless steel, aluminum, etc.], or a belt-like member is used preferably. Moreover, coats, such as a metal and resin, may be carried out for the surface if needed, and the coat of the resin which distributed particles, such as resin metallurgy groups, carbon black, and an electrification control agent, may be carried out.
[0022]
[Embodiment of the Invention] As non-subtlety fine particles used by this invention, a silica, an alumina, a titania, etc. can be used and, especially as for the original object silica before silane coupling agent processing, silicic-acid pulverized coal is used good.
[0023] Although the so-called both of the wet silica manufactured from the dry type silica called the so-called dry process or the fumed silica generated by vapor phase oxidation of a silicon halogenide, water glass, etc. of silicic-acid pulverized coal are usable, few dry type silicas of manufacture remnants, such as Na2O and SO3-, with few [and] silanol groups in the interior of the surface and silica pulverized coal are more desirable. Moreover, in a dry type silica, by using other metal halogenated compounds, such as an aluminum chloride and a titanium chloride, with a silicon halogenated compound in a manufacturing process, it is also possible to obtain the compound pulverized coal of a silica and other metallic oxides, and they are also included.
[0024] As a silane coupling agent, for example Hexamethyldisilazane, a trimethyl silane, A trimethyl KURORU silane, a trimethyl ethoxy silane, a dimethyl dichloro silane, Methyltrichlorosilan, an allyl compound dimethyl KURORU silane, an allyl compound phenyl dichloro silane, A benzyl dimethyl KURORU silane, bromine methyl dimethyl

KURORUSHIRAN, alpha-KURORU ethyl trichlorosilan, beta-KURORU ethyl trichlorosilan, KURORUMECHIRU dimethyl KURORUSHIRAN, the Tori ORGANO silyl mercaptan, A trimethylsilyl mercaptan, Tori ORGANO silylacrylate, Vinyl dimethyl acetoxysilane, dimethyl diethoxysilane, dimethyl dimethoxysilane, Diphenyl diethoxysilane, hexa methyl disiloxane, 1, 3-divinyl tetramethyl disiloxane, The dimethylpolysiloxane containing the hydroxyl group combined with the silicon atom addressed to one piece, respectively etc. is mentioned to the unit which has 12 siloxane units from per [2] 1 and 3-diphenyl tetramethyl disiloxane and molecule, and is located in an end.
[0025] Silane coupling agent processing of the above-mentioned pulverized coal can be processed by methods, such as dry type processing to which the silane coupling agent which evaporated pulverized coal to what was made into the shape of a cloud by churning etc. is made to react, or a wet method which distributes pulverized coal in a solvent and carries out the dropping reaction of the silane coupling agent. Although a dry type approach is used preferably even especially in inside, it is not limited to this.
[0026] The method of making particles condense as a method of raising bulk density according to the reaction condition at the time of generating a silicon halogenide for silicic-acid pulverized coal or operations (a Henschel mixer, mix Mahler, etc.) behind mechanical before carrying out silane coupling agent processing is mentioned.
[0027] The specific surface area by the nitrogen adsorption measured with the BET adsorption method has [the non-subtlety fine particles used by this invention] the especially desirable thing of the range of 150-400m2/g more than 100m2/g.
[0028] Moreover, as for the non-subtlety fine particles of this invention, it is desirable to carry out 0.05-3 weight section addition to the toner particle 100 weight section.
[0029] In this invention, pH measurement is performed using the pH meter which used the glass electrode. Methanol 50cm3 are added for 4g of samples for a beaker, a sample is wet, 3 is added further 50cm of pure water, and it is made to fully agitate in a homomixer. pH is measured after that.
[0030] The bulk density of the non-subtlety fine particles of this invention measured according to the following procedures using shaking measurement-of-specific-gravity machine KRS-406 (made in the Kuramochi science equipment factory).
[0031] ** Supply fine particles to attached 150ml measuring cylinder, and cut the fine-particles upper part by rubbing.
[0032] ** Weigh precisely to 0.01 the weight W of the sample put into the cylinder.
[0033] ** A shaking measurement-of-specific-gravity machine performs tapping (conditions: a part for fall height [of 6cm], and 70 tapping speed/, 1250 counts of tapping), and read the fine-particles capacity V at that time to 1ml unit.
[0034] ** Ask for bulk density A by the degree type.
[0035]
Bulk density A=(W/V) x1000 (g/l.)
[0036] When number% of pieces 3.17 micrometers or less of the number criteria which asked for the weight mean diameter (D4) from X (micrometer) and number distribution are set to Y (%), the particle size distribution of the toner used for this invention are more preferably used, although what is following condition-5X+35 <=Y<=-25X+1803.5 <=X<=6.5 attains the purpose of this invention. It increases [in the case of Y>-25X+180 / a fogging phenomenon] about particle size distribution and is not desirable. In the case of Y<5X+35, the Sharp nature of a character outline is not inferior and desirable. In the case of D 4< 3.5, image concentration falls remarkably and is not desirable. It becomes impossible for the Sharp nature of a character outline to be inferior [in the case of] and satisfied in the case of D 4> 6.5. The range used more preferably is the case of -5X+35 <=Y<=-10X+804.5 <=X<=6.5.

[0037] As for the electrolytic solution, measurement of the particle size distribution of the toner of this invention prepares a NaCl aqueous solution 1% using the 1st class sodium chloride using Coulter counter TA-II or a coal tar multi-sizer (coal tar company make). For example, ISOTON R-II (made in coal tar scientific Japan) can be used. as a measuring method -- the inside of 100-150ml of said electrolysis aqueous solutions -- as a dispersant -- a surfactant -- 0.1-5ml of alkylbenzene sulfonate is added preferably, and 2-20mg of test portions is added further. It computed a volume integral cloth and number distribution by the electrolytic solution which suspended the sample having performed distributed processing for about 1 - 3 minutes with the ultrasonic distribution vessel, and having measured the volume of a toner 2 micrometers or more, and the number with said measuring device, using 100-micrometer aperture as an aperture. And it asked for the rate of 3.17 micrometers or less of the number criteria searched for from the weighted mean particle size (D4: let the median of each channel be the central value for every channel) of weight criteria and number distribution which were searched for from the volume integral cloth concerning this invention.
[0038] Content of silicone oil or the silicone varnish is carried out further at the toner of this invention 20 to 90% of the weight (preferably 30 - 80 % of the weight). Bulk density 0.2-0.8g (preferably 0.25-7g/(ml))/ml And the second non-subtlety fine particles characterized by specific surface area being 0.01-50m2/g (preferably 0.5-30m2/g) It is desirable to add suitably in the range of the 0.02 - 1.0 weight section to the toner particle 100 weight section from a viewpoint which falls out among an alphabetic character and prevents drum welding, filming, etc.
[0039] The thing of 1,500 to 100,000 centistokes has [the thing of 50 to 200,000 centistokes / the thing of further 500 to 150,000 centistokes] the thing of further 3,000 to 80,000 centistokes still more desirable [the above-mentioned silicone oil or a silicone varnish / the viscosity in 25 degrees C]. In less than 50 centistokes, while particle-izing of a lot of silicone oil / silicone varnishes is difficult, there is no stability in a particle and there is

orientation for image quality to deteriorate, with heat and mechanical stress. Particle-ization tends to become difficult when exceeding 200,000 centistokes.
[0040] Especially as silicone oil used, dimethyl silicone oil, methylphenyl silicone oil, alpha-methyl-styrene denaturation silicone oil, KURORU phenyl silicone oil, fluorine denaturation silicone oil, etc. are desirable, for example. As a silicone varnish, a methyl silicone varnish, a phenylmethyl silicone varnish, etc. can be mentioned, for example. As the method of silicone oil / silicone varnish treated, the silica pulverized coal, and the silicone oil / silicone varnish processed, for example by the silane coupling agent may be directly mixed using mixers, such as a Henschel mixer, and the method of spraying silicone oil / silicone varnish on the silica pulverized coal used as the base may be used. Or after making a suitable solvent dissolve or distribute silicone oil / silicone varnish, the method of adding silica pulverized coal, mixing and removing a solvent may be used.
[0041] The 500ml container was made to carry out natural fall of the bulk density of the second non-subtlety fine particles of this invention from the upper part, and the portion which rose from the container measured whatg grinding OFF goes into a container, and it expressed with the value of [g/ml].
[0042] As for the toner of this invention, it is still more desirable to have the third non-subtlety fine particles. this -- the third non-subtlety fine particles are combining with the first and second non-subtlety fine particles, and the evaluation balance of concentration, fogging, and an inside omission improves more, and has an effect also to drum welding prevention further. The third non-subtlety fine particles here consist of inorganic compounds which have the same constituent nature as the first non-subtlety fine particles of this invention, and the oxide pulverized coal of a silica or titanium is used especially preferably.
[0043] Also in it, what was processed with silicone oil or a silicone varnish is more desirable, and the third non-subtlety fine particles are used, after processing silica pulverized coal by the silane coupling agent.
[0044] After performing a silane coupling reaction and vanishing a silanol group by the chemical bond as a first stage reaction as processing conditions for silica pulverized coal, it is characterized by forming a hydrophobic thin film in the surface with silicone oil or a silicone varnish as a second stage reaction.
[0045] The silane coupling agent used for this invention can use what is used for the first inorganic pulverized coal of this invention, and the same thing.
[0046] The art of a silane coupling agent is processed by the same method as the first non-subtlety fine particles except there being nothing in **** about the processing which raises bulk density.
[0047] The same material as what is used for the second non-subtlety fine particles may be used for the material used for silicone oil or silicone varnish treated. Although the method same also as an art is mentioned, the method which the rise of bulk density cannot produce easily, for example, the method using a sprayer, is preferably used by condensation of pulverized coal etc. by processing also in it. However, it is not limited to this.
[0048] It is good to the pulverized coal 100 weight section 1 - 40 weight section and for a silane coupling agent to carry out 5-30 weight section processing preferably. the throughput of silicone oil or silicone varnish solid content -- the pulverized coal 100 weight section -- receiving -- 1 - 23 weight section -- 5 - 20 weight section is preferably good.
[0049] If there are too few silane coupling agents, good solid black concentration will not be obtained, but if many [too], faults, such as fogging generating, will arise. If there are too few amounts of silicone oil or a silicone varnish, good solid black concentration and an inside omission improvement effect will not be seen, but if many [too], faults, such as fogging generating, will arise.
[0050] As a characteristic value of the above-mentioned processing silica pulverized coal, the specific surface area of bulk density by the nitrogen adsorption which l. is desirable in 30-60g /, is a 35-55g [/l.] thing more preferably, and was measured with the BET adsorption method from the measuring method used by the first non-subtlety fine particles of this invention is desirable, and the thing of 80-140m2/g within the limits is a thing of 90-130m2/g more preferably. Moreover, it is good the 0.05 - 1.5 weight section and that silica pulverized coal carries out 0-1.3 weight section use preferably to the magnetic toner 100 weight section.
[0051] As the magnetic substance used for the toner of this invention, there is a metallic oxide containing elements, such as iron, cobalt, nickel, copper, magnesium, manganese, aluminum, and silicon, etc. Especially, what uses iron oxides, such as a tri-iron tetraoxide and gamma-iron oxide, as a principal component is desirable. It is desirable to contain a silicon atom from a viewpoint of the fluid improvement in a toner and electrification nature control furthermore. If especially a toner particle becomes a minor diameter, since the fluidity of a toner particle parent will fall, the case where it is difficult not to acquire fluidity sufficient by just adding the non-subtlety fine particles of this invention mentioned above, but for it to become impossible to obtain good electrification nature, and to attain the purpose of this invention arises. It is desirable to contain 0.2 to 2.0% of the weight to the magnetic substance, when fewer than 0.2, sufficient fluidity is not acquired, but evils, such as aggravation of alphabetic character Sharp nature and solid ********, produce the content of a silicon atom. Especially if it is made to contain more mostly than 2.0, in an elevated temperature and a high-humidity environment, it will be easy to produce an image concentration fall. It is 0.3 - 1.7% of the weight of a case more preferably. The case where 0.05 - 0.5 % of the weight of silicon atoms exists on the surface of the magnetic substance especially is more desirable.
[0052] You may add to a magnetic-substance generate time in the form of a water-soluble silicon compound, it may add in the form of a silicic-acid compound after generation of the magnetic substance, filtration, and desiccation, and the surface may be made to fix a silicon atom by mix Mahler etc. The BET specific surface area by the nitrogen adsorption process is desirable, the particle of these magnetic substance has good 2-30m2/g, and its 3-28m2/g is especially good. Furthermore, the magnetic particle of 5-7 has desirable Mohs hardness.

[0053] As a configuration of a magnetic particle, although there is the shape of eight face pieces, six face pieces, a globular form, a needle, and a scale etc., what has the few anisotropy of eight face pieces, six face pieces, a globular form, an indeterminate mold, etc. is desirable. It is desirable when it raises image concentration especially that the degree of sphericity psi of a magnetic particle is 0.8 or more. As mean particle diameter of a magnetic particle, 0.05-1.0 micrometers is especially desirable still more desirable, and 0.1-0.4 micrometers is desirable 0.1-0.6 micrometers.

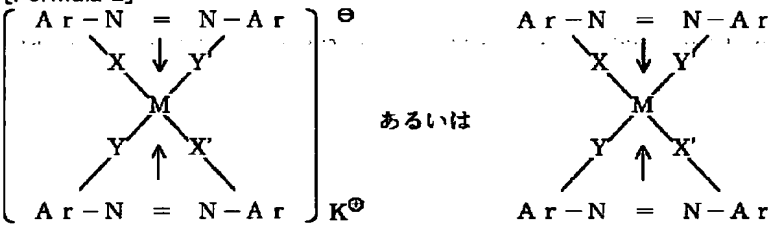
[0054] the content of the magnetic substance in a toner -- the binding resin 100 weight section -- receiving -- the 30 - 200 weight section -- the 60 - 200 weight section, and further 70 - the 150 weight sections are preferably good. Under in 30 weight sections, it was inferior in respect of conveyance nature, there was orientation which unevenness arises in the toner layer on developer support, and serves as image unevenness, and there was orientation which the fall of the image concentration which originates in the rise of TORIBO of a magnetic toner further tends to produce. On the other hand, when the content of the magnetic substance exceeded the 200 weight sections, the orientation which a problem produces was in fixable.

[0055] It is desirable to use ân organometallic compound for the toner for electrostatic-charge image development of this invention as an electric charge control agent. What contains the organic compound which is rich in especially volatility and sublimability as a ligand or a counter ion also among organometallic compounds is useful.

[0056] There is an azo system metal complex expressed with the general formula [I] shown below as such a metal complex.

[0057]

[Formula 2]



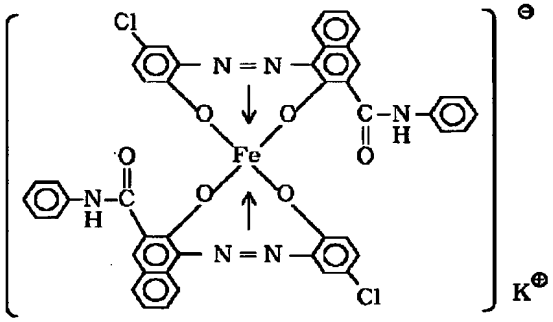
[0058] Among a formula, M expresses a coordination center metal and Cr, Co, nickel, Mn, Fe, aluminum, Ti, Sc, V, etc. of the coordination number 6 are raised. Ar is an aryl group, and a phenyl group, a naphthyl group, etc. are raised and it may have a substituent. As a substituent in this case, there are a nitro group, a halogen radical, a carboxyl group, an anilide radical and an alkyl group of carbon numbers 1-18, an alkoxy group, etc. X, X', Y, and Y' is -O-, -CO-, -NH-, and -NR- (R is the alkyl group of the charcoal <TXF FR=0002 HE=040 WI=080 LX=1100 LY=0600> prime factors 1-4). K+ shows a hydrogen ion, sodium ion, potassium ion, ammonium ion, aliphatic series ammonium ion, or the mixed ion of one of these.

[0059] The example of the complex used for this invention good below is shown.

[0060]

[Formula 3]

式 (a)



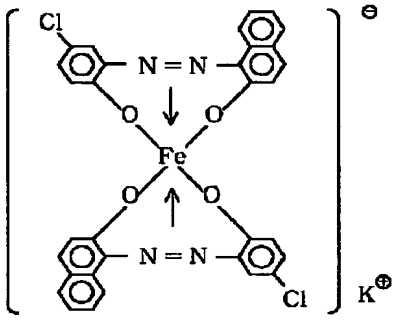
[$K^{\oplus}$: $H^{\oplus}$, $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $NH_4^{\oplus}$, 脂肪族アンモニウムイオン、あるいは

これらいずれかの混合イオンを示す。]

[0061]

[Formula 4]

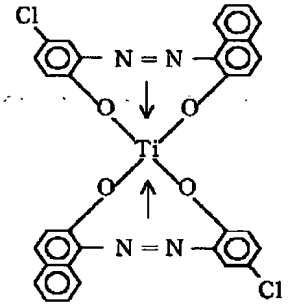
式 (b)



[$K^{\oplus}$: $H^{\oplus}$, $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $NH_4^{\oplus}$, 脂肪族アンモニウムイオン、あるいは

これらいずれかの混合イオンを示す。]

[0062]
[Formula 5]
式 (c)



[0063] As for this compound, it is desirable to be added in the range of 0.2 - 5 weight section to the toner 100 weight section.
[0064] As a class of binding resin used for this invention For example, the single polymer of styrene substitution products, such as polystyrene; Polly p-KURORU styrene and polyvinyl toluene; A styrene-p-KURORU styrene copolymer, A styrene-vinyltoluene copolymer, a styrene-vinyl naphthalene copolymer, A styrene-acrylic ester copolymer, a styrene-methacrylic ester copolymer, A styrene-alpha-Krol methyl-methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-vinyl methyl ether copolymer, a styrene-vinyl ethyl ether copolymer, A styrene-vinyl methyl ketone copolymer, a styrene-butadiene copolymer, Styrene system copolymers, such as a styrene-isoprene copolymer and a styrene-acrylonitrile-indene copolymer; A polyvinyl chloride, Phenol resin, natural denaturation phenol resin, natural resin denaturation maleic resin, Acrylic resin, methacrylic resin, Pori acetic-acid vinyl, silicone resin, polyester resin, polyurethane, polyamide resin, furan resin, an epoxy resin, xylene resin, a polyvinyl butyral, terpene resin, cumarone indene resin, petroleum system resin, etc. can be used. Moreover, the styrene resin over which the bridge was constructed is also desirable binding resin.
[0065] As a comonomer to the styrene monomer of a styrene system copolymer For example, an acrylic acid, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, Acrylic-acid dodecyl, acrylic-acid octyl, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic-acid phenyl, a methacrylic acid, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, The monocarboxylic acid which has double bonds, such as methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid octyl, acrylonitrile, a methacrylonitrile, and acrylamide, or its substitution product; for example The dicarboxylic acid which has double bonds [like], such as a maleic acid, maleic-acid butyl, maleic-acid methyl, and maleic-acid dimethyl, and its substitution product; for example Ethylene system olefins, such as vinyl ester, for example, ethylene, such as a vinyl chloride, vinyl acetate, and benzoic-acid vinyl, a propylene, and a butylene; for example vinyl monomers, such as vinyl ether [, such as vinyl ketones /, such as a vinyl methyl ketone and a vinyl hexyl ketone, /:, for example vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, and the vinyl isobutyl ether,]:, are independent — or it is combined and used. Carboxylate which the compound which mainly has the double bond in which two or more polymerizations are possible as a cross linking agent here is used, for example, has two double bonds, such as aromatic series divinyl compound [, such as a divinylbenzene and divinyl naphthalene,]:, for example, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, and 1,3-butanediol dimethacrylate; compound; which has divinyl compound [, such as a divinyl aniline, the divinyl ether, a divinyl sulfide, and a divinyl sulfone,]; and three or more vinyl groups can use it as independent or mixture.
[0066] Moreover, as binding resin of the toner with which pressure fixing is presented, low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-acrylic ester copolymer, a higher fatty acid, polyamide resin, and polyester resin are mentioned. As for these, independent or mixing and using are desirable.
[0067] Moreover, it is desirable to also make the following waxes contain in a toner particle from the point of improvement in the mold-release characteristic from the fixing member at the time of fixing and improvement in fixable. An oxide, and a block copolymer with a vinyl system monomer and a graft denaturation object are included in

a derivative with paraffin wax and its derivative, a micro crystallin wax and its derivative, the Fischer Tropsch wax and its derivative, a polyolefine wax and its derivative, carnauba wax, its derivative, etc.
[0068] As other additives, alcohol, a fatty acid, an acid amide, ester, a ketone, hydrogenated castor oil and its derivative, a vegetable system wax, an animal wax, a mineral system wax, a PETORO lactam, etc. can be used.
[0069] In order to produce the toner of this invention, a well-known method is used. For example, binding resin, a wax, a metal salt or a metal complex, the pigment as a coloring agent, A color or the magnetic substance, and necessity are accepted. An electric charge control agent, other additives, etc. A Henschel mixer, After mixing enough with mixers, such as a ball mill, a heating roller, a kneader, Metallic compounds, a pigment, a color, and the magnetic substance are made to be able to distribute or dissolve in the inside in which carried out melting kneading using the heat kneading machine like an extruder, and each was made to dissolve resin, and the toner which performs grinding and a classification and is applied to this invention can be obtained after cooling solidification. It is desirable to use a hyperfractionation classifier on productive efficiency in a classification production process.
[0070] An example of image formation equipment is roughly shown in drawing 2 , and the image formation method is explained based on it.
[0071] 1 is electrostatic rotating-drum-like latent-image support, and the developer 4 which has primary electrification equipment 2, the exposure optical system 3, and the toner support 5, imprint equipment 9, and cleaning equipment 11 are arranged in the perimeter.
[0072] In this image formation equipment, the surface of the electrostatic latent-image support 1 which is a photo conductor is uniformly charged with primary electrification equipment 2, image exposure is carried out according to the exposure optical system 23, and an electrostatic latent image is formed in the surface of the electrostatic latent-image support 1.
[0073] Subsequently, on the surface of the toner support 5 which connotes a magnet, the electrostatic latent image formed at the electrostatic latent-image support 1 is developed by the toner thickness specification-part material 6, forming a toner coat layer based on the configuration of this invention, and impressing mutual bias, pulse bias, and/or direct-current bias in the development section with the bias impression means 8 between the conductive base of the electrostatic latent-image support 1, and the toner support 5.
[0074] The developed toner image conveys a transfer paper P, with imprint equipment 9 and the voltage impression means 10, it adds a toner and the charge of reversed polarity from the back of a transfer paper P, and electrostatic image transfer is carried out to a transfer paper P.
[0075] In the transfer paper P which imprinted the toner, a fixing image is obtained by passing the heating pressurization roller fixing assembly 12.
[0076] The toner which remains on the latent-image support after an imprint production process is removed by cleaning equipment 11, and the production process below primary electrification is repeated again.
[0077]
[Example] The concrete example of this invention is shown below. The "section" means the weight section.
[0078] Example 1 Binding resin The 100 sections Magnetic substance (Fe 3O4 of 0.12 % of the weight of silicon atom contents) The 100 sections Monoazo color metal complex (formula a) The two sections Wax The five sections
[0079] Mixed distribution of the above-mentioned component was carried out with the Henschel mixer, and melting kneading was performed by the 2 shaft extruder. After cooling, coarse grinding of the kneading object was carried out, it was pulverized with the grinder using a jet stream, classified using the pneumatic elutriation machine further, and obtained the toner particle.
[0080] pH=5.9, bulk density which carried out coupling processing of the original object silica (specific-surface-area =300m2/g) 100 section in the hexamethyldisilazane 10 section to this toner particle 100 section = the non-[72g //l.] subtlety fine particles L-1 (specific-surface-area =197m2/g) were mixed with 1.2 ****** and a Henschel mixer, and the weight mean diameter X= 7.2 (micrometer) and the toner for electrostatic-charge image development of Y= 5.0 (%) were obtained.
[0081] The obtained toner was thrown into printer LJ-IV made from HP, and it evaluated according to the following image evaluation methods.
[0082]
(Example of manufacture of toner support)
Graphite (4 micrometers of diameters of a major axis) The 100 sections Resol mold phenol resin The 200 sections Methanol The 130 sections Isobutyl alcohol The 160 sections [0083] The above-mentioned component was distributed in the sand mill for 2 hours using the media particle which consists of zirconia beads with a diameter of 1mm, the bead was separated using the sieve, and the undiluted solution for covering was obtained. Furthermore, diluted this undiluted solution with isopropyl alcohol to 25% of solid content, considered as coating liquid, applied on the support base made from stainless steel with a diameter of 20mm with the spray method, made covering with a thickness of 9 micrometers form, and continued, and heat 150 degrees C for 30 minutes at a hot-air-drying furnace, it was made to harden, and the toner support of Ra=0.8 was produced.
[0084] Thus, the elastic blade made from urethane was made to contact the produced toner support, and the toner layer was regulated. In addition, the amount of coats per unit area of the toner thin layer on the toner support in the first stage is 1.1 mg/cm2, and w/rho at that time was set as 0.64.
[0085] Evaluation of image nature checked in the durability (about 5000 sheets) of LJ-IV, and evaluated in ordinary temperature and normal-relative-humidity environment (23.5 degrees C, 60%) periodically.
[0086] - Alphabetic character Sharp nature -- Using the 1000-sheet o'clock check sample, the alphabetic character

of "**" of about 2mm angle was expanded by about 30 times, and it evaluated in accordance with the following error criteria.
[0087]
O (A) : Rhine is very sharp and there is almost no spilling.
O (Good) : Rhine is Sharp comparatively at the degree which has scattered slightly.
** (usually): Spilling becomes the sensibility which Rhine carried out vacantly a little mostly.
x(bad): Don't fulfill the level of **.
[0088] - Solid black concentration -- To the initial -5000 sheet, a total of 26 samples in every 200 sheets were measured from the Macbeth concentration meter, and it was shown with the average.
[0089] - Fogging -- The value of one point from which the whiteness degree of the transfer paper before a print is beforehand measured, and a difference with the whiteness degree of the printed whole surface white image serves as max was measured using "RIFUREKUKU meter" (Tokyo Denshoku Co., Ltd. make), and the greatest value was shown through durability (about 5000 sheets).
[0090] - Escape among an alphabetic character. -- The pasteboard of 128g/m2 was made to print a general alphabetic character, and the average of six samples of 1000 sheets, 2000 sheets, 3000 sheets, 4000 sheets, and 5000 sheets estimated the first stage. rank 5: -- fitness (refer to (a) of drawing 1), and rank 1: -- practically improper (refer to (b) of drawing 1), and rank 3: -- good and ranks 4 and 2 are practically taken as the middle level of ranks 5 and 3 and ranks 3 and 1, respectively.
[0091] - Drum welding -- It evaluated from the generating condition of white Poti of the solid black image after durable termination.
[0092] O O: of which :generating is not done -- it generates slightly -- do **:generating of.
[0093] The same method as an example 1 estimated except changing example 2 toner particle size. A result is shown in a table 1.
[0094] The same method as an example 1 estimated except using the toner which added M-1 [0.1-section] [what [processed the silica pulverized coal (110m2/g) 40 section compounded with the wet method in the dimethyl silicone oil (12500cSt) 60 section], bulk density 0.4g/cm3, and specific-surface-area 3.0m2/g] as the second example 3 inorganic pulverized coal. A result is shown in a table 1.
[0095] The 0.8 sections and M-1 to a 0.1 section pan for L-1 as example 4 inorganic pulverized coal as the third inorganic pulverized coal N-1 [what [processed the pulverized coal 100 section which carried out coupling processing of the original object silica (specific-surface-area 200m2/g) 100 section and the hexamethyldisilazane 10 section by dimethyl silicone oil (100cSt)], 45g [/l.] bulk density, and specific-surface-area 120m2/g] The same method as an example 1 estimated except using the toner which carried out 0.7 section addition. A result is shown in a table 1.
[0096] The same method as an example 1 estimated except making it development conditions as show the aluminum element tube surface in a table 1 as example 5 toner support using what processed the mirror plane (Ra=0.3). A result is shown in a table 1.
[0097] The same method as an example 5 estimated except adding the 0.1 sections of third non-subtlety fine particles M-1 to example 6 toner. A result is shown in a table 1.
[0098] The same method as an example 5 estimated except using for example 7 toner the toner which added three sorts of non-subtlety fine particles like the example 4. A result is shown in a table 1.
[0099] As the first example 8 inorganic pulverized coal, the toner (X= 5.8 micrometers, Y= 17.5%) was obtained by the same method as an example 1 except adding L-2 [1.5-section] (pH=6.3, bulk density = 165g/(l.)). The same method as an example 1 estimated below. A result is shown in a table 1.
[0100] The same method as an example 1 estimated except using the toner support of Ra=1.5 produced by the same method as an example 1 except adding further the PMMA particle (number pitch diameter of 6.5 micrometers) 15 section as example 9 toner support. However, the toner used X= 5.8 micrometers and Y= 17.5% of thing. The same method as an example 1 estimated below. A result is shown in a table 1.
[0101] The toner (X= 5.3 micrometers, Y= 23%) was obtained by the same method as example 10 example 1. The same method as an example 1 estimated below. A result is shown in a table 1.
[0102] As example of comparison 1 toner support, the coat sleeve of Ra=2.5 produced by the same method as an example 1 was used except adding further the PMMA particle (number pitch diameter of 6.5 micrometers) 25 section. As the first inorganic pulverized coal, L-4 [1.0-section] [pH=3.0 and bulk density =35g/l.] was added, and toner grain size used X= 7.8 micrometers and Y= 4.0% of thing. About the process and appraisal method of a toner, it carried out by the same method as an example 1. A result is shown in a table 1.
[0103] As example of comparison 2 toner support, what was used in the example 5, and the same thing were used. Adding L-4 [1.2-section] as non-subtlety fine particles, toner grain size used X= 5.1 micrometers and Y= 31.0% of thing. About the process and appraisal method of a toner, it carried out by the same method as an example 1. A result is shown in a table 1.
[0104]
[A table 1]

	スリーブ Ra	W (mg/cm²)	ρ (g/cm²)	w／ρ	無機微粉体 第一	無機微粉体 第二	無機微粉体 第三	粒度 D_4(μm)	粒度 3.17μm以下(%)	画質 文字シャープ性	画質 ベタ黒濃度	画質 カブリ	画質 中抜け	耐ドラム融着
実施例1	0.8	1.1	1.73	0.64	L-1	-	-	7.2	5.0	○△	1.45	1.8	3	△
2	0.8	0.9	1.72	0.52	L-1	-	-	5.8	17.5	○	1.42	2.2	3	△
3	0.8	0.9	1.72	0.52	L-1	M-1	-	5.8	17.5	○	1.40	2.5	4	○
4	0.8	0.9	1.72	0.52	L-1	M-1	N-1	5.8	17.5	○	1.40	2.3	5	◎
5	0.3	0.6	1.72	0.35	L-1	-	-	5.8	17.5	◎	1.37	2.9	3	△
6	0.3	0.6	1.72	0.35	L-1	M-1	-	5.8	17.5	◎	1.37	2.6	4	○
7	0.3	0.6	1.72	0.35	L-1	M-1	N-1	5.8	17.5	◎	1.37	2.4	5	◎
8	0.8	0.9	1.72	0.52	L-2	-	-	5.8	17.5	○△	1.30	2.7	3	△
9	1.5	1.2	1.72	0.70	L-1	-	-	5.8	17.5	○△	1.42	1.7	3	△
10	0.8	0.8	1.72	0.46	L-1	-	-	5.5	26.0	○	1.37	3.0	3	△
比較例1	2.5	1.6	1.72	0.93	L-4	-	-	7.8	4.0	×	1.30	2.0	2	△
2	0.3	0.3	1.72	0.17	L-4	-	-	5.1	31.0	△	1.20	4.3	2	△

[0105]
[Effect of the Invention] The fluidity of this invention of a toner improved by adding specific non-subtlety fine particles, it became possible to make electrification nature [still fitness / a toner] give of it, especially in the thin layer coat system, alphabetic character Sharp nature was good, solid black concentration was high, generating of fogging was controlled, and it became possible [forming an image with the still better omission in an alphabetic character].

[Translation done.]

* NOTICES *

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]
[Drawing 1] It is drawing having shown typically the good example (a) of an imprint condition, and the poor example (b) of an imprint condition in the general alphabetic character.
[Drawing 2] It is drawing having shown the outline of an example of the image formation equipment used for the image formation method of this invention.
[Description of Notations]
1 Latent-Image Support
2 Primary Electrification Equipment
3 Exposure Optical System
4 Developer
5 Toner Support
6 Toner Thickness Specification-Part Material
7 Toner Churning Means
8 Development Bias Power Supply
9 Imprint Equipment
10 Imprint Current Generator
11 Cleaning Means
12 Anchorage Device
13 Magnetic Toner

[Translation done.]

* NOTICES *

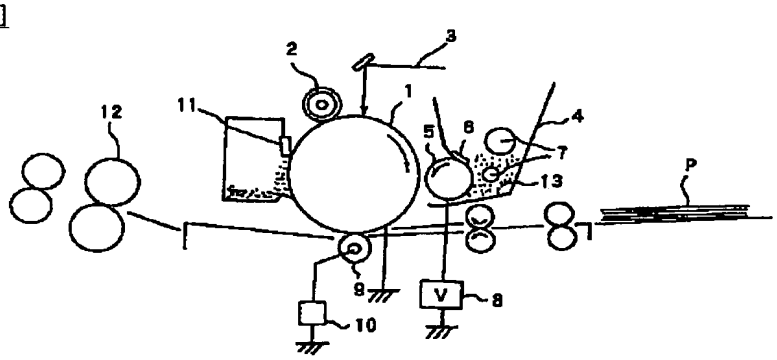
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

(a) (b)

[Drawing 2]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平9－62030

(43)公開日　平成９年(1997)３月７日

(51)Int.Cl.[6]		識別記号	庁内整理番号	FI			技術表示箇所
G03G	9/08			G03G	9/08	374	
	9/083				15/08	504Z	
	9/097					507L	
	15/08	504			9/08		
		507				101	

審査請求　未請求　請求項の数10　ＦＤ　（全 12 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7－239061

(22)出願日　平成７年(1995)８月25日

(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目30番２号

(72)発明者　田村　修
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内

(72)発明者　小川　吉寛
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内

(74)代理人　弁理士　豊田　善雄　（外１名）

(54)【発明の名称】　画像形成方法

(57)【要約】

【課題】　シャープな文字を形成し、ベタ黒濃度が良好でかつカブリの少ない画像を形成することが可能な画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】　静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、

$w/\rho = 0.2 \sim 0.8$

w；トナー担持体表面１cm^2あたりのトナーコート重量（mg）

ρ；トナー真密度（g/cm^3）

を満たすように設定され、該トナー担持体表面の平均粗度Ｒａが１．８以下であり、該トナーは少なくともトナー粒子及び無機微粉体を有し、該無機微粉体が、シランカップリング剤で処理され、嵩密度が６０～１８０ｇ／リットルでｐＨが４．５～８．５であることを特徴とする画像形成方法に関する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、

トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、

$w/\rho = 0.2 \sim 0.8$

w；トナー担持体表面１cm^2あたりのトナーコート重量（mg）

ρ；トナー真密度（g/cm^3）

を満たすように設定され、該トナー担持体表面の平均粗度Ｒａが１．８以下であり、

該トナーは少なくともトナー粒子及び無機微粉体を有し、該無機微粉体が、シランカップリング剤で処理され、嵩密度が６０～１８０ｇ／リットルでｐＨが４．５～８．５であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項２】　該トナーの粒度分布が、重量平均径（D_4）をＸ（μｍ）、個数分布から求めた個数基準の３．１７μｍ以下の個数％をＹ（％）とした時、下記条件

$-5X+35 \leqq Y \leqq -25X+180$

$3.5 \leqq X \leqq 6.5$

を満たすことを特徴とする請求項１に記載の画像形成方法。

【請求項３】　該トナー粒子１００重量部に対して、該無機微粉体が０．０５～３重量部添加されていることを特徴とする請求項１又は２に記載の画像形成方法。

【請求項４】　該トナー中に、シリコーンオイルまたはシリコーンワニスを２０～９０重量％含有し、嵩密度が＊０．２～０．８ｇ／ｍｌで比表面積が０．０１～５０m^2／ｇである第二の無機微粉体を含有することを特徴とする請求項１乃至３のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項５】　該トナー粒子１００重量部に対して、第二の無機微粉体が０．０２～１重量部添加されていることを特徴とする請求項４に記載の画像形成方法。

【請求項６】　該トナー中に、シランカップリング剤処理後、シリコーンオイルまたはシリコーンワニスにより処理された嵩密度が３０～６０ｇ／リットルで比表面積が８０～１４０m^2／ｇである第三の無機微粉体を含有することを特徴とする請求項１乃至５のいずれかに記載の画像形成方法。

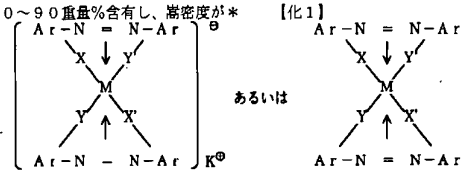
【請求項７】　該トナー粒子１００重量部に対して、第三の無機微粉体が０．０５～３重量部添加されていることを特徴とする請求項６に記載の画像形成方法。

【請求項８】　該トナー粒子中に、磁性体を含有し、ケイ素原子が該磁性体に対して０．２～２．０重量％含有されていることを特徴とする請求項１乃至７のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項９】　該トナー粒子が少なくとも結着樹脂及び磁性体を含有し、該結着樹脂１００重量部に対して、該磁性体が７０～１５０重量部含有されていることを特徴とする請求項８に記載の画像形成方法。

【請求項１０】　該トナー粒子中に、荷電制御剤として下記式で示される有機金属化合物を含有していることを特徴とする請求項１乃至９のいずれかに記載の画像形成方法。

【化１】



[M：Fe, Mn, Al, Ni, Co, Cr, Sc, Ti, V

Ａｒ：フェニル基，ナフチル基，

置換基（ニトロ基，ハロゲン基，カルボキシル基，アニリド基，

炭素数１～１８のアルキル基あるいはアルコキシ基）を有する

フェニル基あるいはナフチル基を示す。

Ｘ，Ｘ'，Ｙ，Ｙ'：－Ｏ－，－ＮＨ－，－ＮＲ－（Ｒは炭素数１～４の

アルキル基）を示す。

$K^{\oplus}$：$H^{\oplus}$，$Na^{\oplus}$，$K^{\oplus}$，$NH_4^{\oplus}$，脂肪族アンモニウムイオン，あるいは

これらいずれかの混合イオンを示す。]

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法，静電記録法の如き画像形成方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により像担持体（感光体）上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行なって可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

【０００３】近年、電子写真法を用いた機器は、従来の複写機以外にプリンターやファクシミリ等多数になってきている。

【０００４】たとえば、プリンター装置はＬＥＤまたはＬＢＰプリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向としてより高解像度即ち、従来２４０、３００ｄｐｉであったものが４００、６００、８００ｄｐｉとなって来ている。従って現像方式もこれにともなってより高精細が要求されてきている。また、複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主である為、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきている。このためトナーの小粒径化が進んでおり、特開平１－１１２２５３号公報、特開平１－１９１１５６号公報、特開平２－２１４１５６号公報、特開平２－２８４１５８号公報、特開平３－１８１９５２号公報、特開平４－１６２０４８号公報などでは特定の粒度分布の粒径の小さいトナーが提案されている。

【０００５】一方、現像方式としては、プリンターやファクシミリ等の小型化，軽量化の観点から、一成分現像方式が好ましく用いられている。その中でもトナー担持体と静電潜像担持体とをある一定の間隔をおいて配置し、トナー担持体上に潜像担持体と接触しないトナー薄層を形成して、さらにトナー担持体と潜像担持体間に交互電界を印加して現像を行なう、ジャンピング現像方式（特公昭５８－３２３７５号公報等）が好ましく用いられている。

【０００６】しかし、この現像方法においても、さらなる高精細画像を形成する為に、静電潜像担持体上の潜像により忠実にトナーを現像させる方法が検討されている。たとえば単位面積当りの重量を減じる方向は、画質の高精細化の方向に好適に用いられる方法であるが、上述の小径化トナーを用いた場合にベタ黒濃度薄及びカブリの発生がみられ、満足する画像が得られないのが現状である。

【０００７】従来以上の高精細画像が達成でき、ベタ黒濃度が高くかつカブリの少ない画像を形成可能な画像形成方法を達成するには、トナーとして基本的に流動性の向上が望まれている。

【０００８】トナーの流動性を確保する一手段として、特開平５－６６６０８号公報，特開平４－９８６０号公報等で疎水化処理を施した無機微粉体若しくは疎水化処理した後さらにシリコーンオイル等で処理した無機微粉体を添加、あるいは特開昭６１－２４９０５９号公報，特開平４－２６４４５３号公報，特開平５－３４６６８２号公報で疎水化処理無機微粉体とシリコーンオイル処理無機微粉体を併用添加する方法が知られている。

【０００９】しかし、これらの手法を用いたトナーを用いても、依然として文字シャープ性，ベタ黒濃度及びカブリのバランスを保つことは困難な状況にあった。

【００１０】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、シャープな文字を形成し、ベタ黒濃度が良好でかつカブリの少ない画像を形成することが可能な画像形成方法を提供することにある。

【００１１】また、本発明の目的は、上記の目的を達成し、かつ中抜けのない文字を形成することが可能な画像形成方法を提供することにある。

【００１２】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、下記構成によって前記の目的を達成する。

【００１３】すなわち、本発明は、静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、

ｗ／ρ＝０．２～０．８

ｗ；トナー担持体表面１ｃｍ^{2}あたりのトナーコート重量（ｍｇ）

ρ；トナー真密度（ｇ／ｃｍ^3）

を満たすように設定され、該トナー担持体表面の平均粗度Ｒａが１．８以下であり、該トナーは少なくともトナー粒子及び無機微粉体を有し、該無機微粉体が、シランカップリング剤で処理され、嵩密度が６０～１８０ｇ／リットルでｐＨが４．５～８．５であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【００１４】現像方法に関しては、ｗ／ρが０．２より小さい場合はベタ黒濃度が十分確保されず好ましくない。ｗ／ρが０．８より大きい場合は、文字周辺部に飛び散りが増大し、シャープな文字が形成されず好ましくない。またトナー担持体の平均表面粗度Ｒａが１．８より大きい場合は、シャープな文字が形成されず好ましくない。より好ましくはＲａが１．５以下の場合である。それゆえに、本発明の様な現像条件を有することが本発明の目的を達成するのに必要となる。

【００１５】さらにこの様な現像条件に対して、シランカップリング剤で処理され、嵩密度が６０～１８０ｇ／リットルで、かつｐＨが４．５～８．５であることを特徴とする無機微粉体を含有するトナーを組み合わせることが必要である。

【００１６】該無機微粉体の嵩密度が６０ｇ／リットルより小さい場合は、トナーに十分な流動性を付与することができず、本発明の様なトナー層を薄層にする系においては、均一なトナーコート層が形成されず、十分なベタ黒濃度が得られない。嵩密度が１８０ｇ／リットルより大きい場合も同様にトナーの流動性の低下が生じ、本発明の様な薄層系においては、均一なトナーコート層が形成されず、十分なベタ黒濃度が得られない。

【００１７】さらに、この時添加する無機微粉体のｐＨ値が中性域のものが文字のシャープ性，画像濃度及び文字中抜けにおいて良好な傾向を有する。トナー粒子は、一般的に、荷電制御剤あるは結着樹脂等で負か正の一方向の帯電性を有する様設計する。この帯電方向に対してトナーの帯電能を過度に増長させたり減じさせる様な電荷を付与させる無機微粉体を添加することは、そのメカニズムは明確ではないが、特に本発明で用いられる様な薄層コート系の現像方式においては弊害が生じ易い。たとえば負帯電性トナーの場合、ｐＨが４．５より小さいと飛び散りの悪化が見られ文字のシャープ性が低下する。８．５より大きいとベタ黒濃度の低下，文字中抜けの悪化傾向がみられる。より好ましく用いられる範囲は５．０～８．０である。

【００１８】なお、本発明のトナー真密度は島津製作所製の乾式自動密度計“アキュピック１３３０”により測定したデータを用いた。

【００１９】中心線平均粗さ（Ｒａ）は、ＪＩＳ表面粗さ（ＢＯ６０１）に基づいて、表面粗さ測定器（サーフコーダＳＥ－３０Ｈ、株式会社小坂研究所）を用いて測定される。具体的には、中心線粗さ（Ｒａ）は、粗さ曲線からその中心線の方向に測定長さａ２．５ｍｍの部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線をＸ軸，縦倍率の方向をＹ軸，粗さ曲線をｙ＝ｆ（ｘ）で表わした時、次の式によって求められる値をミクロメートル（μｍ）で表わしたものをいう。

【００２０】

【数１】

$$Ra = \frac{1}{a}\int_0^a |f(x)|\,dx$$

【００２１】本発明に用いられるトナー担持体としては、たとえばステンレス，アルミニウム等から成る円筒状、あるいはベルト状部材が好ましく用いられる。また必要に応じ表面を金属，樹脂等のコートをしても良く、樹脂や金属類，カーボンブラック，帯電制御剤等の微粒子を分散した樹脂をコートしても良い。

【００２２】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる無機微粉体としては、シリカ，アルミナ，チタニアなどが使用でき、特にシランカップリング剤処理前の原体シリカはケイ酸微粉体が良好に使用される。

【００２３】ケイ酸微粉体はケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、またＮａ$_2$Ｏ，ＳＯ$_3^{2-}$等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム，塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【００２４】シランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、α－クロルエチルトリクロルシラン、β－クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン、１，３－ジフェニルテトラメチルジシロキサン及び１分子当たり２から１２個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ１個宛のケイ素原子に結合した水酸基を含有したジメチルポリシロキサン等が挙げられる。

【００２５】上記微粉体のシランカップリング剤処理は、微粉体を撹拌等によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理、又は、微粉体を溶媒中に分散させシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等の方法で処理することができる。中でも特に乾式処理法が好ましく用いられるがこれに限定されるものではない。

【００２６】嵩密度を高める方法としては、ケイ酸微粉体をケイ素ハロゲン化物を生成する際の反応条件によって、あるいはシランカップリング剤処理する前もしくは後に機械的（ヘンシェルミキサー，ミックスマーラー等）な作用により粒子同士を凝集させる方法が挙げられる。

【００２７】本発明で用いられる無機微粉体はＢＥＴ法で測定した窒素吸着による比表面積が１００ｍ^2／ｇ以上、特に１５０～４００ｍ^2／ｇの範囲のものが好ましい。

【００２８】また、本発明の無機微粉体はトナー粒子１００重量部に対して０．０５～３重量部添加することが好ましい。

【００２９】本発明においてｐＨ測定はガラス電極を用いたｐＨメーターを用いて行う。試料４ｇをビーカーに

とりメタノール５０ｃｍ^{3}を加え、試料を濡らし、さらに純水５０ｃｍ^{3}を加えてホモミキサーにて十分に撹拌させる。その後にｐＨを測定する。

【００３０】本発明の無機微粉体の嵩密度は震とう比重測定器ＫＲＳ－４０６（蔵持科学器機製作所製）を用いて以下の手順に従い測定を行なった。

【００３１】①付属の１５０ｍｌメスシリンダーに粉体を投入し、粉体上部を擦り切る。

【００３２】②シリンダーに入れたサンプルの重量Ｗは、０．０１まで精秤する。

【００３３】③震とう比重測定器によりタッピング（条件：落下高さ６ｃｍ，タッピング速度７０回／分，タッピング回数１２５０回）を行い、その時の粉体容積Ｖを１ｍｌ単位まで読む。

【００３４】④次式により嵩密度Ａを求める。

【００３５】

嵩密度Ａ＝（Ｗ／Ｖ）×１０００（ｇ／リットル）

【００３６】本発明に用いられるトナーの粒度分布は、重量平均径（D_4）をＸ（μｍ）、個数分布から求めた個数基準の３．１７μｍ以下の個数％をＹ（％）とした時、下記条件

$-5X+35 \leqq Y \leqq -25X+180$

$3.5 \leqq X \leqq 6.5$

であるものが本発明の目的を達成するのに、より好ましく用いられる。粒度分布に関しては、Ｙ＞－２５Ｘ＋１８０の場合はカブリ現象が増大して好ましくない。Ｙ＜５Ｘ＋３５の場合は文字輪郭のシャープ性が劣り好ましくない。D_4＜３．５の場合は画像濃度が著しく低下して好ましくない。D_4＞６．５の場合は文字輪郭のシャープ性が劣り満足できるものでなくなる。より好ましく用いられる範囲は

$-5X+35 \leqq Y \leqq -10X+80$

$4.5 \leqq X \leqq 6.5$

の場合である。

【００３７】本発明のトナーの粒度分布の測定は、コールターカウンターＴＡ－ＩＩあるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）を用い、電解液は１級塩化ナトリウムを用いて１％ＮａＣｌ水溶液を調製する。たとえば、ＩＳＯＴＯＮ　Ｒ－ＩＩ（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液１００～１５０ｍｌ中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルフォン酸塩を０．１～５ｍｌ加え、更に測定試料を２～２０ｍｇ加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約１～３分間分散処理を行ない前記測定装置によりアパーチャーとして１００μｍアパーチャーを用いて、２μｍ以上のトナーの体積，個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径（D_4：各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）及び個数分布から求めた個数基準の３．１７μｍ以下の割合を求めた。

【００３８】本発明のトナーには、さらにシリコーンオイルまたはシリコーンワニスを２０～９０重量％（好ましくは３０～８０重量％）含有し、嵩密度が０．２～０．８ｇ／ｍｌ（好ましくは０．２５～７ｇ／ｍｌ）、かつ比表面積が０．０１～５０ｍ^2／ｇ（好ましくは０．５～３０ｍ^2／ｇ）であることを特徴とする第二の無機微粉体を、トナー粒子１００重量部に対して０．０２～１．０重量部の範囲で適宜添加することが文字中抜け，ドラム融着，フィルミング等を防止する観点から好ましい。

【００３９】上記シリコーンオイルまたはシリコーンワニスは、２５℃における粘度が５０～２００，０００センチストークスのものが、さらには５００～１５０，０００センチストークスのものが、さらには、１，５００～１００，０００センチストークスのものが、さらには３，０００～８０，０００センチストークスのものが好ましい。５０センチストークス未満では、多量のシリコーンオイル／シリコーンワニスの粒子化が困難であるとともに、粒子に安定性が無く、熱および機械的な応力により、画質が劣化する傾向がある。２００，０００センチストークスを超える場合は、粒子化が困難になる傾向がある。

【００４０】使用されるシリコーンオイルとしては、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、α－メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が特に好ましい。シリコーンワニスとしては、例えばメチルシリコーンワニス、フェニルメチルシリコーンワニス等を挙げることができる。シリコーンオイル／シリコーンワニス処理の方法としては、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコーンオイル／シリコーンワニスとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、ベースとなるシリカ微粉体にシリコーンオイル／シリコーンワニスを噴霧する方法を用いてもよい。あるいは適当な溶剤にシリコーンオイル／シリコーンワニスを溶解あるいは分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法でもよい。

【００４１】本発明の第二の無機微粉体の嵩密度は、５００ｍｌの容器に上方より自然落下させ、容器より盛り上った部分はすり切って、容器に何ｇ入るかを測定し、［ｇ／ｍｌ］の値で表わした。

【００４２】本発明のトナーは、第三の無機微粉体を有していることがさらに好ましい。該第三の無機微粉体は、第一及び第二の無機微粉体と組み合わせることで、濃度，カブリ及び中抜けの評価バランスがより向上しさらにドラム融着防止に対しても効果を有する。ここでいう第三の無機微粉体は、本発明の第一の無機微粉体と同様の組成物性を有する無機化合物から構成され、特にシリカあるいはチタンの酸化物微粉体が好ましく用いられる。

【００４３】その中でも第三の無機微粉体は、シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、シリコーンオイルまたはシリコーンワニスにより処理したものがより好ましく用いられる。

【００４４】シリカ微粉体の処理条件としては、第一段反応として、シランカップリング反応を行ないシラノール基を化学結合により消失させた後、第二段反応としてシリコーンオイルまたはシリコーンワニスにより表面に疎水性の薄膜を形成することを特徴とする。

【００４５】本発明に用いられるシランカップリング剤は、本発明の第一無機微粉体に使用するものと同様のものを使用することができる。

【００４６】シランカップリング剤の処理方法は、嵩密度を高める処理を施こさない以外は、第一の無機微粉体と同様の方法で処理される。

【００４７】シリコーンオイルまたはシリコーンワニス処理に用いられる物質は、第二の無機微粉体に用いられるものと同様の物質を用いてもよい。処理方法としても同様の方法が挙げられるが、その中でも処理によって微粉体の凝集などにより、嵩密度の上昇が生じ難い方法、例えば噴霧機を用いる方法が好ましく用いられる。しかし、これに限定されるものではない。

【００４８】シランカップリング剤は、微粉体１００重量部に対して１～４０重量部、好ましくは５～３０重量部処理することが良い。シリコーンオイルまたはシリコーンワニス固形分の処理量は微粉体１００重量部に対し１～２３重量部、好ましくは５～２０重量部が良い。

【００４９】シランカップリング剤が少なすぎると良好なベタ黒濃度が得られず、多すぎるとカブリ発生等の不具合が生ずる。シリコーンオイルまたはシリコーンワニスの量が少なすぎると良好なベタ黒濃度と中抜け改善効果がみられず、多すぎるとカブリ発生等の不具合が生ずる。

【００５０】上記処理シリカ微粉体の特性値としては、嵩密度は本発明の第一の無機微粉体で用いられた測定法より３０～６０ｇ／リットルが好ましく、より好ましくは３５～５５ｇ／リットルのもので、ＢＥＴ法で測定した窒素吸着による比表面積が８０～１４０ｍ^2／ｇ範囲内のものが好ましく、より好ましくは９０～１３０ｍ^2／ｇのものである。また磁性トナー１００重量部に対してシリカ微粉体は０．０５～１．５重量部、好ましくは０～１．３重量部使用するのが良好である。

【００５１】本発明のトナーに使用する磁性体としては、鉄，コバルト，ニッケル，銅，マグネシウム，マンガン，アルミニウム，ケイ素などの元素を含む金属酸化物などがある。中でも、四三酸化鉄，γ－酸化鉄等の酸化鉄を主成分とするものが好ましい。さらにトナーの流動性向上及び帯電性コントロールの観点から、ケイ素原子を含有することが好ましい。特にトナー粒子が小径になるとトナー粒子母体の流動性が低下する為、前述した本発明の無機微粉体を添加するだけでは十分な流動性が得られず良好な帯電性を得られなくなり、本発明の目的を達成することが困難な場合が生ずる。ケイ素原子の含有量は磁性体に対して０．２～２．０重量％含有されていることが好ましく、０．２より少ない場合は十分な流動性が得られず、文字シャープ性の悪化，ベタ黒濃度薄等の弊害が生ずる。２．０より多く含有させると特に高温・高湿環境において画像濃度低下を生じ易い。より好ましくは０．３～１．７重量％の場合である。特に、磁性体の表面にケイ素原子が０．０５～０．５重量％存在する場合がより好ましい。

【００５２】ケイ素原子は水溶性ケイ素化合物の形で磁性体生成時に添加してもよく、磁性体の生成，ろ過，乾燥後、ケイ酸化合物の形で添加し、ミックスマーラー等で表面に固着させてもよい。これら磁性体の粒子は、窒素吸着法によるＢＥＴ比表面積が、好ましくは２～３０ｍ^2／ｇが良く、特に３～２８ｍ^2／ｇが良い。更にモース硬度が５～７の磁性粒子が好ましい。

【００５３】磁性粒子の形状としては、８面体，６面体，球形，針状，鱗片状などがあるが、，８面体，６面体，球形，不定型等の異方性の少ないものが好ましい。特に、磁性粒子の球形度Ψが０．８以上であることが画像濃度を高める上で好ましい。磁性粒子の平均粒径としては０．０５～１．０μｍが好ましく、さらに好ましくは０．１～０．６μｍ、特に、０．１～０．４μｍが好ましい。

【００５４】トナーにおける磁性体の含有量は、結着樹脂１００重量部に対し３０～２００重量部、好ましくは６０～２００重量部、さらには７０～１５０重量部が良い。３０重量部未満では搬送性の点で劣り現像剤担持体上のトナー層にむらが生じて画像むらとなる傾向があり、さらに磁性トナーのトリボの上昇に起因する画像濃度の低下が生じ易い傾向があった。一方、磁性体の含有量が２００重量部を超えると定着性に問題が生ずる傾向があった。

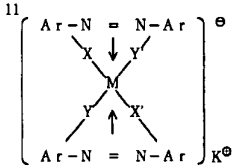
【００５５】本発明の静電荷像現像用トナーには、荷電制御剤として有機金属化合物を用いることが好ましい。有機金属化合物のうちでも、特に気化性や昇華性に富む有機化合物を配位子や対イオンとして含有するものが有用である。

【００５６】このような金属錯体としては次に示した一般式［Ｉ］で表わされるアゾ系金属錯体がある。

【００５７】

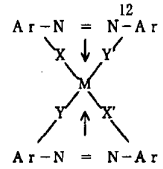
【化２】

11



あるいは

12



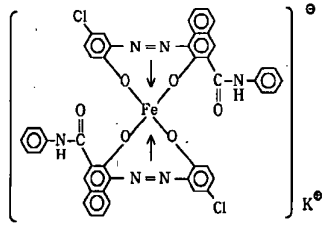
【００５８】式中、Ｍは配位中心金属を表わし、配位数６のＣｒ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ａｌ，Ｔｉ，Ｓｃ，Ｖ等があげられる。Ａｒはアリール基であり、フェニル基，ナフチル基などがあげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基，ハロゲン基，カルボキシル基，アニリド基及び炭素数１～１８のアルキル基，アルコキシ基などがある。Ｘ，Ｘ'，Ｙ，Ｙ'は－Ｏ－，－ＣＯ－，－ＮＨ－，－ＮＲ－（Ｒは炭＊素数１～４のアルキル基）である。K^{+}は水素イオン，ナトリウムイオン，カリウムイオン，アンモニウムイオン，脂肪族アンモニウムイオンあるいはこれらいずれかの混合イオンを示す。

【００５９】以下本発明に良好に使用される錯体の具体例を示す。

【００６０】

【化３】

式 (a)

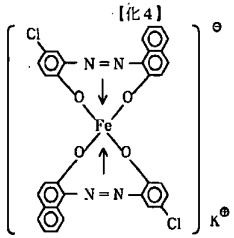


[$K^{\oplus}$：$H^{\oplus}$，$Na^{\oplus}$，$K^{\oplus}$，$NH_4^{\oplus}$，脂肪族アンモニウムイオン、あるいはこれらいずれかの混合イオンを示す。]

【００６１】

【化４】

式 (b)

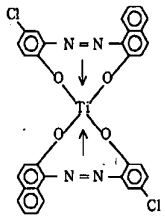


[$K^{\oplus}$：$H^{\oplus}$，$Na^{\oplus}$，$K^{\oplus}$，$NH_4^{\oplus}$，脂肪族アンモニウムイオン、あるいはこれらいずれかの混合イオンを示す。]

【００６２】

【化５】

式 (c)



【００６３】該化合物は、トナー１００重量部に対して

０．２～５重量部の範囲で添加されるのが好ましい。

【００６４】本発明に使用される結着樹脂の種類としては、例えば，ポリスチレン；ポリ－ｐ－クロルスチレン，ポリビニルトルエン等のスチレン置換体の単重合体；スチレン－ｐ－クロルスチレン共重合体、スチレン－ビニルトルエン共重合体、スチレン－ビニルナフタリン共重合体、スチレン－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－メタクリル酸エステル共重合体、スチレン－α－クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン－ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン－ビニルメチルケトン共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－イソプレン共重合体、スチレン－アクリロニトリル－インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル，フェノール樹脂，天然変性フェノール樹脂，天然樹脂変性マレイン酸樹脂，アクリル樹脂，メタクリル樹脂，ポリ酢酸ビニール，シリコーン樹脂，ポリエステル樹脂，ポリウレタン，ポリアミド樹脂，フラン樹脂，エポキシ樹脂，キシレン樹脂，ポリビニルブチラール，テルペン樹脂，クマロンインデン樹脂，石油系樹脂等が使用できる。また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

【００６５】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば，アクリル酸，アクリル酸メチル，アクリル酸エチル，アクリル酸ブチル，アクリル酸ドデシル，アクリル酸オクチル，アクリル酸－２－エチルヘキシル，アクリル酸フェニル，メタクリル酸，メタクリル酸メチル，メタクリル酸エチル，メタクリル酸ブチル，メタクリル酸オクチル，アクリロニトリル，メタクリロニトリル，アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば，マレイン酸，マレイン酸ブチル，マレイン酸メチル，マレイン酸ジメチル，等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば，塩化ビニル，酢酸ビニル，安息香酸ビニル等のようなビニルエステル類，例えば，エチレン，プロピレン，ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えば，ビニルメチルケトン，ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えば，ビニルメチルエーテル，ビニルエチルエーテル，ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは組み合わせて用いられる。ここで架橋剤としては、主として２個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば，ジビニルベンゼン，ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えば，エチレングリコールジアクリレート，エチレングリコールジメタクリレート，１，３－ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を２個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン，ジビニルエーテル，ジビニルスルフィド，ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び３個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として使用できる。

【００６６】また、圧力定着用に供されるトナーの結着樹脂としては、低分子量ポリエチレン，低分子量ポリプロピレン，エチレン－酢酸ビニル共重合体，エチレン－アクリル酸エステル共重合体，高級脂肪酸，ポリアミド樹脂，ポリエステル樹脂が挙げられる。これらは単独又は混合して用いることが好ましい。

【００６７】また、定着時の定着部材からの離型性の向上，定着性の向上の点から次のようなワックス類をトナー粒子中に含有させることも好ましい。パラフィンワックス及びその誘導体，マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体，フィッシャートロプシュワックス及びその誘導体，ポリオレフィンワックス及びその誘導体，カルナバワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体，グラフト変性物を含む。

【００６８】その他の添加剤として、アルコール，脂肪酸，酸アミド，エステル，ケトン，硬化ヒマシ油及びその誘導体，植物系ワックス，動物性ワックス，鉱物系ワックス，ペトロラクタム等も利用できる。

【００６９】本発明のトナーを作製するには、公知の方法が用いられる。例えば、結着樹脂、ワックス、金属塩ないしは金属錯体、着色剤としての顔料、染料、又は磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、粉砕、分級を行なって本発明に係るトナーを得ることが出来る。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【００７０】画像形成装置の一例を図２に概略的に示し、それに基づき画像形成方法を説明する。

【００７１】１は回転ドラム状の静電潜像担持体であり、その周囲には一次帯電装置２、露光光学系３、トナー担持体５を有する現像装置４、転写装置９、クリーニング装置１１が配置されている。

【００７２】この画像形成装置においては、一次帯電装置２により感光体である静電潜像担持体１の表面を一様に帯電し、露光光学系２３により像露光して静電潜像担持体１の表面に静電潜像を形成する。

【００７３】次いで磁石を内包するトナー担持体５の表面上に、トナー層厚規制部材６により、本発明の構成に基づきトナーコート層を形成し、現像部において静電潜像担持体１の導電性基体とトナー担持体５との間のバイアス印加手段８により交互バイアス，パルスバイアス及び／または直流バイアスを印加しながら、静電潜像担持体１に形成した静電潜像を現像する。

15　　16

【００７４】現像したトナー像は、転写紙Ｐを搬送し転写装置９、電圧印加手段１０により、転写紙Ｐの背面からトナーと逆極性の電荷を加えて、転写紙Ｐへ静電転写される。

【００７５】トナーを転写した転写紙Ｐを、加熱加圧ローラ定着器１２を通過させることにより定着画像が得られる。

＊

結着樹脂	１００部
磁性体（ケイ素原子含有量０．１２重量％のFe_3O_4）	１００部
モノアゾ染料金属錯体（式ａ）	２部
ワックス	５部

【００７９】上記構成材料をヘンシェルミキサーで混合分散し、二軸エクストルーダーで溶融混練を行なった。混練物は冷却後、粗粉砕し、ジェット気流を用いた粉砕機によって微粉砕し、更に風力分級機を用いて分級しトナー粒子を得た。

【００８０】該トナー粒子１００部に対して、原体シリカ（比表面積＝３００m^2／ｇ）１００部をヘキサメチルジシラザン１０部でカップリング処理したｐＨ＝５．※

（トナー担持体の製造例）

グラファイト（長軸径４μｍ）	１００部
レゾール型フェノール樹脂	２００部
メタノール	１３０部
イソプチルアルコール	１６０部

【００８３】上記成分を直径１mmのジルコニアビーズからなるメディア粒子を用いてサンドミルにて２時間分散し、フルイを用いてビーズを分離し、被覆用原液を得た。更に、この原液をイソプロピルアルコールで固形分２５％に希釈して塗工液とし、スプレー法により直径２０mmのステンレス製担持体基体上に塗布して厚さ９μｍの被覆を形成させ、続いて熱風乾燥炉により１５０℃，３０分間加熱して硬化させＲａ＝０．８のトナー担持体を作製した。

【００８４】この様に作製されたトナー担持体にウレタン製の弾性ブレードを当接させてトナー層を規制した。なお、初期におけるトナー担持体上のトナー薄層の単位面積当りのコート量は１．１ｍｇ／cm^2で、そのときのｗ／ρは０．６４に設定した。

【００８５】画像性の評価は、常温・常湿環境（２３．５℃，６０％）でＬＪ－ＩＶの耐久（約５０００枚）の中でチェックを定期的に実施し評価を行なった。

【００８６】・文字シャープ性…１０００枚時のチェックサンプルを用いて、約２mm角の「電」の文字を約３０倍に拡大し、以下の評価基準に従い評価を行なった。

【００８７】

◎（優）　：ラインが非常にシャープで飛び散りはほとんどない。

○（良）　：わずかに飛び散っている程度でラインは比較的シャープ。

△（普通）：飛び散りがやや多くラインがぼんやりした感じになる。

＊【００７６】転写工程後の潜像担持体上に残留するトナーは、クリーニング装置１１により除去され、再び一次帯電以下の工程が繰り返される。

【００７７】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を示す。「部」は重量部を意味する。

【００７８】実施例１

※９，嵩密度＝７２ｇ／リットルの無機微粉体Ｌ－１（比表面積＝１９７m^2／ｇ）を１．２部加え、ヘンシェルミキサーで混合し、重量平均径Ｘ＝７．２（μｍ），Ｙ＝５．０（％）の静電荷像現像用トナーを得た。

【００８１】得られたトナーをＨＰ社製プリンターＬＪ－ＩＶに投入し、以下の画像評価方法に従い評価を行なった。

【００８２】

×（悪い）：△のレベルに満たない。

【００８８】・ベタ黒濃度…初期～５０００枚まで２００枚毎の計２６サンプルをマクベス濃度計より測定しその平均値をもって示した。

【００８９】・カブリ…“リフレクトメーター”（東京電色（株）製）を用い、あらかじめプリント前の転写紙の白色度を測定し、プリントされた全面白画像の白色度との差が最大となる１点の値を測定し、耐久（約５０００枚）を通して最大の値を示した。

【００９０】・文字中抜け…１２８ｇ／m^2の厚紙に一般文字を印字させて初期，１０００枚，２０００枚，３０００枚，４０００枚，５０００枚の６サンプルの平均で評価した。ランク５：良好（図１の（ａ）参照）、ランク１：実用上不可（図１の（ｂ）参照）、ランク３：実用上可、ランク４，２はそれぞれランク５と３，ランク３と１の中間レベルとする。

【００９１】・ドラム融着…耐久終了後のベタ黒画像の白ポチの発生状況から評価した。

【００９２】◎：発生しない，○：わずかに発生する，△：発生する。

【００９３】実施例２

トナー粒径を変える以外は、実施例１と同様の方法で評価を行なった。結果を表１に示す。

【００９４】実施例３

第二無機微粉体としてＭ－１［湿式法で合成されたシリカ微粉体（１１０m^2／ｇ）４０部をジメチルシリコーンオイル（１２５００ｃＳｔ）６０部で処理したもの，嵩密度０．４ｇ／cm^3，比表面積３．０m^2／ｇ］を０．１部添加したトナーを用いる以外は実施例１と同様の方法で評価を行なった。結果を表１に示す。

17　　18

【００９５】実施例４

無機微粉体としてＬ－１を０．８部，Ｍ－１を０．１部さらに第三無機微粉体としてＮ－１［原体シリカ（比表面積２００m^2／ｇ）１００部とヘキサメチルジシラザン１０部をカップリング処理した微粉体１００部をジメチルシリコーンオイル（１００ｃＳｔ）で処理したもの，嵩密度４５ｇ／リットル，比表面積１２０m^2／ｇ］を０．７部添加したトナーを用いる以外は実施例１と同様の方法で評価を行なった。結果を表１に示す。

【００９６】実施例５

トナー担持体として、アルミ素管表面を鏡面に加工したもの（Ｒａ＝０．３）を用いて表１に示す様な現像条件にする以外は、実施例１と同様の方法で評価を行なった。結果を表１に示す。

【００９７】実施例６

トナーに第三の無機微粉体Ｍ－１を０．１部添加する以外は実施例５と同様の方法で評価を行なった。結果を表１に示す。

【００９８】実施例７

トナーに実施例４と同様に三種の無機微粉体を添加したトナーを用いる以外は実施例５と同様の方法で評価を行なった。結果を表１に示す。

【００９９】実施例８

第一無機微粉体として、Ｌ－２（ｐＨ＝６．３，嵩密度＝１６５ｇ／リットル）を１．５部添加する以外は実施例１と同様の方法でトナー（Ｘ＝５．８μｍ，Ｙ＝１７．５％）を得た。以下実施例１と同様の方法で評価を行なった。結果を表１に示す。

【０１００】実施例９

トナー担持体としてＰＭＭＡ粒子（個数平均径６．５μｍ）１５部をさらに添加する以外は実施例１と同様の方法で作製したＲａ＝１．５のトナー担持体を用いる以外は実施例１と同様の方法で評価を行なった。但しトナーはＸ＝５．８μｍ，Ｙ＝１７．５％のものを用いた。以下実施例１と同様の方法で評価を行なった。結果を表１に示す。

【０１０１】実施例１０

実施例１と同様の方法でトナー（Ｘ＝５．３μｍ，Ｙ＝２３％）を得た。以下実施例１と同様の方法で評価を行なった。結果を表１に示す。

【０１０２】比較例１

トナー担持体として、ＰＭＭＡ粒子（個数平均径６．５μｍ）２５部をさらに添加する以外は、実施例１と同様の方法で作製したＲａ＝２．５のコートスリーブを用いた。第一無機微粉体としては、Ｌ－４［ｐＨ＝３．０，嵩密度＝３５ｇ／リットル］を１．０部添加し、トナー粒度はＸ＝７．８μｍ，Ｙ＝４．０％のものを使用した。トナーの製法及び評価法に関しては実施例１と同様の方法で行なった。結果を表１に示す。

【０１０３】比較例２

トナー担持体として、実施例５で用いたものと同様のものを用いた。無機微粉体としてはＬ－４を１．２部添加し、トナー粒度はＸ＝５．１μｍ，Ｙ＝３１．０％のものを使用した。トナーの製法及び評価法に関しては実施例１と同様の方法で行なった。結果を表１に示す。

【０１０４】

【表１】

19 20

	スリーブRa	W (mg/cm²)	ρ (g/cm³)	w／ρ	無機微粉体 第一	第二	第三	粒度 D4(μm)	3.17μm以下(%)	画質 文字シャープ性	ベタ黒濃度	カブリ	中抜け	耐ドラム融着
実施例1	0.8	1.1	1.73	0.64	L-1	-	-	7.2	5.0	○△	1.45	1.8	3	△
2	0.8	0.9	1.72	0.52	L-1	-	-	5.8	17.5	○	1.42	2.2	3	△
3	0.8	0.9	1.72	0.52	L-1	M-1	-	5.8	17.5	○	1.40	2.5	4	○
4	0.8	0.9	1.72	0.52	L-1	M-1	N-1	5.8	17.5	○	1.40	2.3	5	◎
5	0.3	0.6	1.72	0.35	L-1	-	-	5.8	17.5	◎	1.37	2.3	3	△
6	0.3	0.6	1.72	0.35	L-1	M-1	-	5.8	17.5	◎	1.37	2.6	4	○
7	0.3	0.6	1.72	0.35	L-1	M-1	N-1	5.8	17.5	◎	1.37	2.4	5	◎
8	0.8	0.9	1.72	0.52	L-2	-	-	5.8	17.5	○△	1.30	2.7	3	△
9	1.6	1.2	1.72	0.70	L-1	-	-	5.8	17.5	○△	1.42	1.7	3	△
10	0.8	0.8	1.72	0.46	L-1	-	-	5.5	26.0	○	1.37	3.0	3	△
比較例1	2.5	1.6	1.72	0.93	L-4	-	-	7.8	4.0	×	1.30	2.0	2	△
2	0.3	0.3	1.72	0.17	L-4	-	-	5.1	31.0	△	1.20	4.3	2	△

【0105】

【発明の効果】本発明は、特定の無機微粉体を添加することでトナーの流動性が向上し、さらにトナーに適性な帯電性を付与させることが可能となり、薄層コート系において特に、文字シャープ性が良好で、ベタ黒濃度が高く、カブリの発生が抑制され、さらに文字中抜けの良好な画像を形成することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

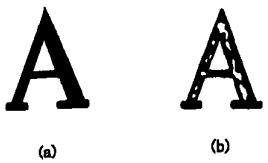
【図1】一般文字で転写状態の良好な例（a）と、転写状態の不良な例（b）を模式的に示した図である。

【図2】本発明の画像形成方法に用いる画像形成装置の一例の概略を示した図である。

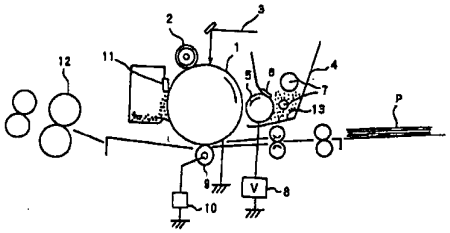
【符号の説明】

1 潜像担持体
2 1次帯電装置
3 露光光学系
4 現像装置
5 トナー担持体
6 トナー層厚規制部材
7 トナー撹拌手段
8 現像バイアス電源
9 転写装置
10 転写電流発生装置
11 クリーニング手段
12 定着装置
13 磁性トナー

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.6	識別記号	庁内整理番号	FI		技術表示箇所
			G03G	9/08	346